

PATENT  
ATTORNEY DOCKET NO.: 04558 044001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Masahiko HIROSE  
Serial No.: 09/636,226  
Filed: August 10, 2000  
Title: COMPOSITE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE AND METHOD FOR  
PRODUCING THE SAME

Art Unit: 1723  
Examiner:

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

*Processing  
papers  
D.B.  
8-3-07 col*

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT(S) UNDER 35 U.S.C. 119


Dear Sir:

Applicants hereby confirm their claim of priority under 35 U.S.C. § 119 from Japanese Application No. 2000-081317, filed March 23, 2000, 19 pages. A certified copy of this application from which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges not covered or any credits to Deposit Account 50-0591 (Reference No. 04558/044001).

Respectfully submitted,

Date: 11/6/00

  
Jonathan P. Osha, Reg. No. 33,986  
Rosenthal & Osha L.L.P.  
700 Louisiana, Suite 4550  
Houston, Texas 77002

Telephone: (713) 228-8600  
Facsimile: (713) 228-8778

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**Applicant(s): **Masahiko HIROSE**

Docket No.

**04558/044001**

Serial No.

**09/636,226**

Filing Date

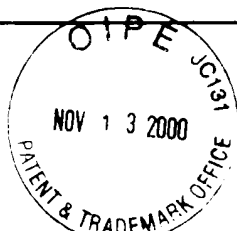
**August 10, 2000**

Examiner

Group Art Unit

**1723**

Invention:

**COMPOSITE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**I hereby certify that this **Transmittal of Priority Document(s) under 35 U.S.C. 119***(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on

**November 8, 2000***(Date)***Tawana L. Garcia***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)**(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月23日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-081317

出 願 人  
Applicant(s):

日東電工株式会社

2000年 9月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2000-3077034

【書類名】 特許願

【整理番号】 R3928

【提出日】 平成12年 3月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 71/82

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

    【氏名】 廣瀬 雅彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000003964

    【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095555

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池内 寛幸

    【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076576

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 佐藤 公博

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012162

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9005971

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合逆浸透膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔性支持体と、この上に形成されたポリアミドスキン層とを含む複合逆浸透膜であって、前記ポリアミドスキン層が、2つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物と、2つ以上の反応性酸ハライド基を有する多官能性酸ハライド化合物とを反応させて形成されたポリアミドスキン層であり、このポリアミドスキン層が臭素を有することを特徴とする複合逆浸透膜。

【請求項 2】 ポリアミドスキン層の前記芳香族化合物の部分が臭素を有する請求項 1 記載の複合逆浸透膜。

【請求項 3】 ポリアミドスキン層において、臭素原子 (Br) と、アミノ基を構成する窒素原子 (N) との割合 (Br/N) が、0.1 以上かつ 1.0 以下である請求項 1 または 2 記載の複合逆浸透膜。

【請求項 4】 供給液が 0.3 重量% イソプロピルアルコール水溶液であり、温度 25℃、pH 6.5 および操作圧力 1.5 MPa の条件において、イソプロピルアルコール阻止率が 98.5% 以上である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の複合逆浸透膜。

【請求項 5】 供給液が、ホウ素を 5 ppm の割合で含有する 3.5 重量% 食塩水であり、温度 25℃、pH 6.5 および透過流束  $0.6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  の条件において、食塩阻止率が 99% 以上であり、ホウ素阻止率が 85% 以上である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の複合逆浸透膜。

【請求項 6】 多孔性支持体と、この上に形成されたポリアミドスキン層とを含む複合逆浸透膜であり、前記ポリアミドスキン層は、2つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物と、2つ以上の反応性酸ハライド基を有する多官能性酸ハライド化合物とを反応させて形成されるポリアミドスキン層である複合逆浸透膜の製造方法であって、前記ポリアミドスキン層に、臭素を含む遊離塩素水溶液を接触させる工程を含む製造方法。

【請求項 7】 前記遊離塩素水溶液の遊離塩素濃度が、1～100 mg/リットル (L) である請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 8】 前記遊離塩素水溶液中の臭素濃度が、0.5～100mg/L である請求項 6 または 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 前記遊離塩素水溶液の pH が、4～6.8 の範囲である請求項 6～8 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 10】 前記接触が、加圧下で行われる請求項 6～9 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 11】 前記接触による複合逆浸透膜の透過流束の低下割合が、前記接触前の透過流束を基準として 10% 以上である請求項 6～10 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液状混合物中の成分を選択的に分離するための複合逆浸透膜およびその製造方法に関し、詳しくは、多孔性支持体の上にポリアミドを主成分とするポリアミドスキン層（活性層若しくは薄層とも呼ばれる）を備えた、高阻止性を有する複合逆浸透膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、非対称逆浸透膜とは構造が異なる逆浸透膜として、多孔性支持体の上に選択分離機能を有するスキン層（活性層若しくは薄層）が形成された複合逆浸透膜が知られている。このような複合逆浸透膜として、例えば、多孔性支持体の上に、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化合物との界面重合によって得られるポリアミドスキン層が形成された複合逆浸透膜が知られている（例えば、特開昭 55-147106 号公報、特開昭 62-121603 号公報、特開昭 63-218208 号公報、特開平 2-187135 号公報等）。

【0003】

従来の複合逆浸透膜は、脱塩性能、水透過性能およびイオン状物質分離性能に優れるものもある。しかし、従来の複合逆浸透膜は、イソプロピルアルコール（IPA）のような非電解質有機物の阻止率が充分でなかった。また、従来の複合

逆浸透膜は、これが通常使用される pH 領域では解離していない物質（例えばホウ素等）の阻止率も充分でなかった。IPA は、半導体工場等で汎用される物質であり、ホウ素は海水淡水化において、問題となる物質である。したがって、このような物質も高い阻止率で分離できる複合逆浸透膜の開発が要求されていた。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、脱塩性能、水透過性およびイオン状物質の分離性能に優れるとともに、非電解質有機物および複合逆浸透膜が通常使用される pH 領域では非解離の物質（以下「通常 pH 領域非解離物質」ともいう）も高い阻止率で分離できる複合逆浸透膜およびその製造方法を提供することである。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の複合逆浸透膜は、多孔性支持体と、この上に形成されたポリアミドスキン層とを含む複合逆浸透膜であって、前記ポリアミドスキン層が、2 つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物と、2 つ以上の反応性酸ハライド基を有する多官能性酸ハライド化合物とを反応させて形成されたポリアミドスキン層であり、このポリアミドスキン層が臭素を有することを特徴とする。

## 【0006】

このような構成の本発明の複合逆浸透膜は、脱塩性能、水透過性およびイオン状物質の分離性能に優れるとともに、IPA 等の非電解質有機物およびホウ素等の通常 pH 領域非解離物質も高い阻止率で分離できる。

## 【0007】

本発明の複合逆浸透膜において、ポリアミドスキン層が有する臭素は、原子状であってもイオン状であってもよい。ポリアミドスキン層は、必ず臭素を有する必要があるが、他の物質を有していてもよい。但し、ポリアミドスキン層が、塩素のみ有していても、前記非電解質有機物および通常 pH 領域非解離物質の阻止率の向上が充分でない。本発明の複合逆浸透膜において、前記ポリアミドスキン層の前記芳香族化合物部分が臭素を有することが好ましい。

## 【0008】

本発明の複合逆浸透膜のポリアミドスキン層において、臭素原子(Br)と、アミノ基を構成する窒素原子(N)との割合(Br/N)は、0.1以上かつ1.0以下であることが好ましい。この割合が0.1以上であれば、前記非電解質有機物および通常pH領域非解離物質をさらに高い阻止率で分離できる。また、前記割合が1.0以下であれば、前記非電解質有機物および通常pH領域非解離物質をさらに高い阻止率で分離でき、かつ透過流束が低くなりすぎることが防止され、操作圧力が高くなりすぎること防止でき、経済的に有利となる。前記割合のより好ましい範囲は、0.15以上かつ0.7以下であり、最適の範囲は、0.2以上かつ0.5以下である。

## 【0009】

本発明の複合逆浸透膜は、供給液が0.3重量%IPA水溶液であり、温度25℃、pH6.5および操作圧力1.5MPaの条件において、IPA阻止率が98.5%以上であることが好ましい。前記IPA阻止率が98.5%以上であると、透過水中のIPA濃度をさらに十分に低下させることができる。

## 【0010】

本発明の複合逆浸透膜は、供給液が、ホウ素を5ppmの割合で含有する3.5重量%食塩水であり、温度25℃、pH6.5および透過流束 $0.6\text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ の条件において、食塩阻止率が99%以上であり、ホウ素阻止率が85%以上であることが好ましい。海水中にホウ素は、約4~5mg/リットル(L)含まれている。一般に、海水淡水化を、逆浸透膜により行う場合、回収率(透過水量/供給水量)は40%で運転される。ホウ素阻止率が85%以上であると、回収率40%で運転された場合、供給海水のホウ素濃度が4~5mg/Lとすると透過水中ホウ素濃度は0.7~0.9mg/Lとなり、飲料水とするのにさらに十分なホウ素濃度に低減可能である。更に好ましくは88%以上(より好ましくは90%以上)であり、透過水中ホウ素濃度は0.6~0.7mg/Lとなる。このようにすれば、経年による膜の劣化等で性能が低下しても、飲料水とするのに十分なホウ素濃度を維持できる。

## 【0011】



つぎに、本発明の複合逆浸透膜の製造方法は、多孔性支持体と、この上に形成されたポリアミドスキン層とを含む複合逆浸透膜であり、前記ポリアミドスキン層は、2つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物と、2つ以上の反応性酸ハライド基を有する多官能性酸ハライド化合物とを反応させて形成されるポリアミドスキン層である複合逆浸透膜の製造方法であって、前記ポリアミドスキン層に、臭素を含む遊離塩素水溶液を接触させる工程を含む製造方法である。

## 【0012】

前記遊離塩素水溶液の遊離塩素濃度は、1～100mg/Lの範囲が好ましい。1mg/L以上であれば、前記非電解質有機物および通常pH領域非解離物質の阻止率がさらに向上し、100mg/L以下であれば透過流束の低下が防止できる。前記遊離塩素濃度は、5～50mg/Lの範囲がより好ましい。

## 【0013】

前記遊離塩素水溶液中の臭素濃度は、0.5～100mg/Lの範囲が好ましい。臭素濃度が0.5mg/L以上であれば、さらに阻止率が向上し、臭素濃度が100mg/L以下であれば、透過流速の低下が防止される。前記臭素濃度は、1～50mg/Lの範囲がさらに好ましい。

## 【0014】

前記臭素を含有する遊離塩素水溶液は、例えば、水に臭素化合物および遊離塩素を溶解させることにより調製できる。前記臭素化合物としては水に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カドミウム、臭化ゲルマニウム、臭化コバルト、臭化ストロンチウム、臭化セシウム、臭化タングステン、臭化鉄、臭化テルル、臭化銅、臭化バリウム、臭化マンガン、臭化水素等の臭素化合物が挙げられる。このなかで、アルカリ金属の臭素化合物、アルカリ土類金属の臭素化合物が好ましく、より好ましくはアルカリ金属の臭素化合物である。

## 【0015】

前記遊離塩素水溶液のpHは、例えば、4～11の範囲である。pHが4以上であれば、遊離塩素が塩素ガスとなることを防止でき好ましい。またpHが1

1以下であれば、臭素を、より効果的に、ポリアミドスキン層に付加することができ好ましい。前記pHは、4～6.8の範囲が好ましく、5～6.5の範囲が最適である。

【0016】

このような、臭素含有遊離塩素水溶液は、例えば、海水や井水のように、元来、臭素を含んだ水に遊離塩素を加え、必要に応じ、pHを前記所定の範囲に調整することにより調製してもよい。

【0017】

本発明の製造方法において、前記接触工程の手法は特に制限されない。例えば、前記臭素含有遊離塩素水溶液に、前記ポリアミドスキン層を浸漬する方法、前記臭素含有遊離塩素水溶液を前記ポリアミドスキン層に塗布する方法等がある。また、この接触処理は、処理効率の観点から、加圧下で行うことが好ましい。例えば、前記臭素含有遊離塩素水溶液を、加圧下で、前記ポリアミドスキン層を通過させる方法等がある。

【0018】

本発明の製造方法において、前記接触による複合逆浸透膜の透過流束の低下割合が、前記接触前の透過流束を基準として10%以上であることが好ましい。透過流束の低下は、より好ましくは20%以上かつ80%以下、最適には25%以上かつ70%以下である。なお、透過流速の低下が、例えば、90%以下であれば、複合逆浸透膜の操作圧力が高くなりすぎるおそれがなく、経済的にも有利である。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の複合逆浸透膜は、例えば、多孔性支持体の上に、2つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物と、2つ以上の反応性酸ハライド基を有する多官能性酸ハライド化合物とを反応させてポリアミドスキン層を形成し、これに臭素含有遊離塩素水溶液を接触させることにより製造する。

【0020】

2つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物（以下「多官能アミン」とも

いう)は、特に限定されず、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、8, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノアニソール、アミドール、キシリレンジアミン等が挙げられる。好ましくは、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、トリアミノベンゼンがあげられる。このなかで、*m*-フェニレンジアミン、トリアミノベンゼンが好ましい。

## 【0021】

本発明では、ポリアミドスキン層に対し、臭素原子が付加している必要がある。この臭素原子の付加については、前記多官能酸ハライド化合物と反応する前でも反応後でも特に限定されない。前記多官能酸ハライド化合物との反応性を考えると、反応後に付加させるのが好ましい。なお、前記ポリアミドスキン層には、塩素原子は付加していてもよいが、付加していなくてもよい。

## 【0022】

またこれら芳香族多官能アミンの他に、脂肪族または脂環式多官能アミンが混合して用いられても良い。かかる脂肪族多官能アミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン等が挙げられる。また、脂環式多官能アミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサンピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4-アミノメチルピペラジン等が挙げられる。

## 【0023】

前記多官能性酸ハロゲン化物(以下「酸ハライド」ともいう)は、特に限定されず、例えば、芳香族、脂肪族、脂環式等の多官能性酸ハロゲン化物が挙げられ、好ましくは芳香族多官能性酸ハロゲン化物である。

## 【0024】

前記芳香族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、トリメシン酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホンルベンゼンジカ

ルボン酸クロライド等が挙げられる。このなかで、単環式芳香族化合物が好ましい。

【0025】

前記脂肪族多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、プロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド等が挙げられる。

【0026】

前記脂環式多官能性酸ハロゲン化物としては、例えば、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタントリカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラヒドロフランジカルボン酸クロライド等が挙げられる。

【0027】

前記多孔性支持体は、ポリアミドスキン層を支持し得る物であれば特に限定されず、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものを挙げることができるが、特に、化学的、機械的、熱的に安定である点から、ポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンからなる多孔性支持膜が好ましく用いられる。かかる多孔性支持体は、通常、約25～125 $\mu\text{m}$ 、好ましくは約40～75 $\mu\text{m}$ の厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0028】

つぎに、前記多官能アミン成分と、前記酸ハライド成分とを、界面重合させることにより、多孔性支持体上に架橋ポリアミドを主成分とするポリアミドスキン層を形成する。例えば、多孔性支持体上に、前記多官能アミン成分を含有する溶液からなる第1の層を塗布等により形成し、次いで前記酸ハライド成分を含有する溶液からなる層を塗布等により前記第1の層上に形成し、界面重縮合を行って、架橋ポリアミドからなる薄膜（ポリアミドスキン層）を前記多孔性支持体上に

形成させる。

【0029】

多官能アミンを含有する溶液は、製膜を容易にし、あるいは得られる複合逆浸透膜の性能を向上させるために、さらに、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の重合体や、ソルビトール、グリセリン等のような多価アルコールを少量含有させることもできる。

【0030】

また、透過流束を高める為、多官能アミンを含有する溶液若しくは酸ハライド成分を含有する溶液、または前記両溶液の双方に、溶解度パラメーター（特開平8-224452号に記載）が $8 \sim 14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の化合物を添加することができる。前記溶解度パラメータとは、液体のモル蒸発熱を $\Delta H \text{ cal/mol}$ 、モル体積を $V \text{ cm}^3/\text{mol}$ とすると、 $(\Delta H/V)^{1/2} \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ で定義される量をいう。このような溶解度パラメータを有する物質としては、例えば、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類、含硫黄化合物類などがあり、具体的には、特開平8-224452号に記載の物質があげられる。

【0031】

特開平2-187135号公報に記載のアミン塩、例えばテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアミンと有機酸とによる塩等も、製膜を容易にする、アミン溶液の支持体への吸収性を良くする、縮合反応を促進する等の点で、多官能アミンを含有する溶液若しくは酸ハライド成分を含有する溶液、または前記両溶液の双方に好適に用いられる。

【0032】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤を、多官能アミンを含有する溶液若しくは酸ハライド成分を含有する溶液、または前記両溶液の双方に含有させることもできる。これらの界面活性剤は、多官能アミンを含有する溶液の多孔性支持体への濡れ性を改善するのに効果がある。

【0033】

前記界面での重縮合反応を促進するために、多官能アミンを含有する溶液若しくは酸ハライド成分を含有する溶液に、または前記両溶液の双方に、界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去し得る水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムを用い、あるいは触媒として、アシル化触媒等を用いることも有益である。

#### 【0034】

前記酸ハライドを含有する溶液及び多官能アミンを含有する溶液において、酸ハライド及び多官能アミンの濃度は、特に限定されるものではないが、酸ハライドは、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%であり、多官能アミンは、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。

#### 【0035】

このようにして、多孔性支持体上に多官能アミンを含有する溶液を被覆し、次いでその上に多官能酸ハライド化合物を含有する溶液を被覆した後、それぞれ余分の溶液を除去し、次いで、通常約20～150℃、好ましくは約70～130℃で、約1～10分間、好ましくは約2～8分間加熱乾燥して、架橋ポリアミドからなる水透過性の薄膜を形成させる。この薄膜は、その厚さが、通常約0.05～2μm、好ましくは約0.10～1μmの範囲にある。

#### 【0036】

この多孔性支持体の上にポリアミドスキン層が形成された積層体（複合膜）に、臭素を含有する遊離塩素水溶液を接触させる。前述のように、この接触は、加圧条件で行うことが好ましい。この圧力は、例えば、0.1～20MPaの範囲であり、好ましくは0.2～10MPaの範囲であり、より好ましくは0.5～6MPaの範囲である。

#### 【0037】

このようにして、本発明の複合逆浸透膜が製造できる。本発明の複合逆浸透膜において、前記ポリアミドスキン層が臭素を有していることは、例えば、電子分光法（ESCA）により確認できる。

#### 【0038】

##### 【実施例】

つぎに、実施例について、比較例と併せて説明する。

## 【0039】

## (実施例1)

m-フェニレンジアミン (3重量%)、ラウリル硫酸ナトリウム (0.25重量%)、トリエチルアミン (2重量%) およびカンファスルホン酸 (4重量%) を含有する水溶液を多孔性支持体 (ポリスルホン系限外ろ過膜) に塗布した後、余分の水溶液を除去して上記支持体上に上記水溶液の層を形成した。さらに、この層の上に、トリメシン酸クロライト (0.1重量%) およびイソフタル酸クロライト (0.15重量%) を含むイソオクタン溶液を塗布し、その後120℃乾燥器内で3分間保持して前記多孔性支持体上に重合体薄膜 (ポリアミドスキン層) を形成させて複合膜を得た。この複合膜において、前記多孔性支持体の平均厚みは50  $\mu\text{m}$  であり、前記ポリアミドスキン層の平均厚みは0.2  $\mu\text{m}$  である。他方、遊離塩素 (20 mg/L) および臭化ナトリウム (10 mg/L、臭素として2.2 mg/L) を純水に溶解し、臭素含有遊離塩素水溶液 (pH 5.2) を調製した。これを、前記複合膜に対し、操作圧力1.5 MPaで30分間、通液し、目的とする複合逆浸透膜を得た。

## 【0040】

この複合逆浸透膜について、供給液として0.3重量% IPA水溶液を用い、25℃、pH 6.5、操作圧力1.5 MPaの条件で性能評価したところ、IPA阻止率は99.1%、透過流束は0.3  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  であり、透過流束の低下は後述の比較例1に比べ50%であった。また、この複合逆浸透膜について、ESCAにより、その構成元素を調べたところ、臭素原子 (Br) とアミノ基の窒素原子 (N) の割合 (Br/N) は、0.3であった。

## 【0041】

## (比較例1)

m-フェニレンジアミン (3重量%)、ラウリル硫酸ナトリウム (0.25重量%)、トリエチルアミン (2重量%) およびカンファスルホン酸 (4重量%) を含有する水溶液を多孔性支持体 (ポリスルホン系限外ろ過膜) に塗布した後、余分の水溶液を除去して上記支持体上に上記水溶液の層を形成した。この層の上に、トリメシン酸クロライト (0.1重量%) およびイソフタル酸クロライト (

0.15重量%)を含むイソオクタン溶液を塗布し、その後120℃乾燥器内で3分間保持して前記多孔性支持体上に重合体薄膜(ポリアミドスキン層)を形成させ、複合逆浸透膜を得た。この複合逆浸透膜において、前記多孔性支持体の平均厚みおよび前記ポリアミドスキン層の平均厚みは、実施例1の複合膜と同じである。他方、遊離塩素を純水に濃度20mg/Lで溶解して、遊離塩素水溶液を調製した。この水溶液を、操作圧力1.5MPaで前記複合逆浸透膜に30分間通液した。

## 【0042】

この複合逆浸透膜を、ESCAを用い、その構成元素を調べたところ、臭素は検出されず、前記割合(Br/N)=0であった。また、この複合逆浸透膜について、供給液として0.3重量%IPA水溶液を用い、温度25℃、pH6.5、操作圧力1.5MPaの条件で評価したところ、IPA阻止率は98%、透過流束は $0.6\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ であった。

## 【0043】

(実施例2、3、4)

臭素含有遊離塩素水溶液のpHを変える以外は、実施例1と同様にして複合逆浸透膜を作製した。この複合逆浸透膜について、実施例1と同様にして、IPA阻止率および前記(Br/N)割合を調べた。この結果を、下記表1に示す。

## 【0044】

(表1)

実施例	pH	IPA	透過流束	Br/N比
		阻止率(%)	( $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ )	
2	6.8	98.9	0.4	0.21
3	7.4	98.6	0.5	0.17
4	10.0	98.7	0.5	0.11

## 【0045】

(実施例5)

実施例1と同様にして複合膜を形成し、これをスパイラルモジュール(直径201mm、長さ1016mm)に加工した。このスパイラルモジュールに対し、



遊離塩素 ( $20\text{ mg/L}$ ) および臭化ナトリウム ( $20\text{ mg/L}$ ) を含む  $\text{pH } 6.0$  の水溶液を、操作圧力  $1.5\text{ MPa}$  で  $30$  分間通液して、目的とする複合逆浸透膜のスパイラルモジュールを得た。このモジュールについて、供給液としてホウ素を  $5\text{ ppm}$  含む  $3.5$  重量%食塩水を用い、温度  $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 6.5$ 、透過流束  $0.6\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ day}$ 、回収率  $12\%$  の条件で、性能評価を行った結果、操作圧力が  $6.6\text{ MPa}$  となり、食塩阻止率が  $99.7\%$ 、ホウ素阻止率が  $92\%$  (透過水ホウ素濃度  $0.4\text{ mg/L}$ ) であった。また、このスパイラルモジュールを解体し、E S C A を用いて、その複合逆浸透膜の構成元素を調べたところ、前記割合 ( $\text{Br/N}$ ) は、 $0.24$  であった。

## 【0046】

## (比較例2)

比較例1で得た複合逆浸透膜を、スパイラルモジュール (直径  $201\text{ mm}$ 、長さ  $1016\text{ mm}$ ) に加工した。このスパイラルモジュールに対し、遊離塩素水溶液 ( $20\text{ mg/L}$ 、 $\text{pH } 7$ ) を、操作圧力  $1.5\text{ MPa}$  で  $30$  分間通液した。このモジュールについて、供給液として、ホウ素を  $5\text{ ppm}$  含む  $3.5$  重量%食塩水を用い、温度  $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH } 6.5$ 、透過流束  $0.6\text{ m}^3/\text{m}^2\text{ d}$ 、回収率  $12\%$  の条件で、性能評価を行なった結果、操作圧力が  $5.5\text{ MPa}$  となり、食塩阻止率が  $99.7\%$ 、ホウ素阻止率が  $84\%$  (透過水ホウ素濃度  $0.9\text{ mg/L}$ ) であった。

## 【0047】

## (実施例6)

実施例5のスパイラルモジュールを6本直列につないだ。これについて、供給液として海水 (海水中の総蒸発残留物 (TDS)  $3.7\%$ 、ホウ素濃度  $4.7\text{ mg/L}$ 、 $\text{pH } 6.3$ 、温度  $19^\circ\text{C}$ ) を用い、透過流束  $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{ day}$ 、回収率  $40\%$  の条件で性能を評価した。その結果、操作圧力が  $7.1\text{ MPa}$ 、TDS 阻止率が  $99.9\%$ 、ホウ素阻止率が  $94\%$  (透過水ホウ素濃度  $0.3\text{ mg/L}$ ) であった。

## 【0048】

## (比較例3)

比較例 2 のスパイラルモジュールを 6 本直列につないだ。これについて、実施例 6 と同じ条件で性能を評価した結果、操作圧力が 6. 2 M P a、T D S 阻止率が 9 9. 8 %、ホウ素阻止率が 8 8. 8 % (透過水ホウ素濃度 0. 7 m g / L) であった。

【 0 0 4 9 】

(実施例 7、8)

臭素含有遊離塩素水溶液の臭素の含有割合を変える以外は、実施例 1 と同様に、複合逆浸透膜を作製した。これについて、実施例 1 と同様に、前記 ( B r / N ) の割合および性能を評価した。この結果を下記の表 2 に示す。

【 0 0 5 0 】

(表 2)

実施例	p H	N a B r 添加量 (m g / l)	B r 濃度 (m g / l)	I P A 阻止率 (%)	透過流束 ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	もとの膜に対 する透過水量 の低下 (%)
7	5. 0	5	1. 1	9 8. 9	0. 4	3 0
8	5. 0	2 0	4. 5	9 9. 2	0. 3	5 0

【 0 0 5 1 】

以上の結果から、本発明の複合逆浸透膜は、I P A 等の非電解質有機物や、ホウ素などの通常 p H 領域非解離物質について、極めて高い阻止率を有する。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の複合逆浸透膜は、脱塩性能、水透過性およびイオン状物質の分離性能に優れるとともに、非電解質有機物および複合逆浸透膜が通常使用される p H 領域では非解離の物質も高い阻止率で分離できる。このような複合逆浸透膜は、超純水の製造、海水またはかん水の脱塩等に好適であり、また染色排水や電着塗料排水等の公害発生原因である産業排水等から、その中に含まれる汚染源若しくは有効物質を除去回収するのにも使用でき、排水のクローズ化に寄

与することができる。この他に、食品工業等の分野において、有効成分の濃縮や、上水や下水等の有害成分の除去などの水処理に使用することができる。特に、超純水の製造においては、供給液中に含まれるIPAを高い阻止率で除去することが可能であるし、また海水の脱塩においては海水中の総蒸発残留物(TDS)を除去できることはもちろん、通常のpH領域で解離していないため除去しにくいホウ素を高い阻止率で除去できるため、1段の逆浸透膜処理で飲料水を製造可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非電解質有機物および複合逆浸透膜が通常使用される pH 領域では非解離の物質も高い阻止率で分離できる複合逆浸透膜を提供する。

【解決手段】 多孔性支持体上に、2 つ以上の反応性アミノ基を有する芳香族化合物と、2 つ以上の反応性酸ハライド基を有する多官能性酸ハライド化合物とを反応させてポリアミドスキン層を形成し、これに臭素含有遊離塩素水溶液を接触させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社